

PATENT  
038715.53337US

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

Applicant : Werner DOETSCH et al.

Serial No.: Not Yet Assigned

Filed : March 19, 2004

Title: STABILIZED HYDROGEN PEROXIDE

**CLAIM OF CONVENTION PRIORITY**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Priority is hereby claimed based on the following foreign patent application:

Federal Republic of Germany  
Application No. DE 101 46 594.7  
Filed September 21, 2001

and it is respectfully requested that the instant application be accorded the benefit of the filing date of said foreign application pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119.

In support of this claim, a duly certified copy of said foreign application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

  
\_\_\_\_\_  
J. D. Evans  
Registration No. 26,269

March 19, 2004

Crowell & Moring LLP  
1001 Pennsylvania Avenue, N.W.  
Washington, D.C. 20004-2595  
(202) 624-2500

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 101 46 594.7  
**Anmeldetag:** 21. September 2001  
**Anmelder/Inhaber:** Solvay Interlox GmbH,  
Hannover/DE  
**Bezeichnung:** Stabilisiertes Wasserstoffperoxid  
**IPC:** C 01 B, A 61 L, B 65 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 08. August 2002  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Dzierzon

## Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein hochstabilisiertes Wasserstoffperoxid sowie seine Verwendung zur chemischen Sterilisation von Packmaterialien in schnellaufenden aseptischen Verpackungsanlagen.

## Patentansprüche

1. Stabilisiertes Wasserstoffperoxid, dadurch gekennzeichnet, daß es mit 1 bis 1.000 ppm lebensmitteltauglichen Phosphonsäuren stabilisiert ist.

2. Stabilisiertes Wasserstoffperoxid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es mit 200 bis 500 ppm lebensmitteltauglichen Phosphonsäuren stabilisiert ist.

3. Stabilisiertes Wasserstoffperoxid nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasserstoffperoxid mit Aminotrismethylenphosphonsäure stabilisiert ist.

4. Verwendung von mit lebensmitteltauglichen Phosphonsäuren stabilisiertem Wasserstoffperoxid gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 als Tauchbadflüssigkeit zur chemischen Sterilisierung von Packmaterialien in schnellaufenden aseptischen Verpackungsanlagen.

5. Verwendung von stabilisiertem Wasserstoffperoxid als Tauchbadflüssigkeit gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Tauchbadflüssigkeit eine Temperatur von 80 bis 85 °C hat.

Solvay Interlox GmbH  
30173 Hannover

## Stabilisiertes Wasserstoffperoxid

### Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein modifiziertes Wasserstoffperoxid und seine Verwendung in der chemischen Sterilisation von Packmaterialien.

Durch die chemische Sterilisation von Packmaterialien wird es heute ermöglicht, Lebensmittel wie z. B. Milch, Joghurt, oder Fruchtsäfte dem Endverbraucher in einer einfachen und benutzerfreundlichen Verpackung zur Verfügung zu stellen, ohne das jeweilige Lebensmittel selbst in irgendeiner Form zu behandeln oder zu beeinträchtigen.

Die hohe Akzeptanz der oben aufgeführten, benutzerfreundlichen Verpackung führt dazu, daß die Abfüllkapazität der Füllmaschinen ständig erhöht wird, was gleichzeitig oft mit einer Verkürzung der Füllzyklen einher geht.

Bei der chemischen Sterilisation von Packmaterialien sind aus lebensmittelrechtlichen Gründen die in Frage kommenden Chemikalien beschränkt. Zugelassen sind nur solche Chemikalien oder Mischungen, die alleine oder - im Falle von Mischungen- deren Einzelkomponenten lebensmittelrechtlich zugelassen sind.

Es hat sich in der Vergangenheit gezeigt, daß Wasserstoffperoxid aufgrund seines hohen Oxidationsvermögens ein sehr wirkungsvolles keimtötendes Medium ist und daher heute bei fast allen aseptisch arbeitenden Verpackungsanlagen in

der milchverarbeitenden Industrie sowie in der Safftherstellung usw. seit Jahren mit Erfolg eingesetzt wird.

Gegenüber anderen keimtötenden Substanzen oder vergleichbaren Oxidationsmitteln weist Wasserstoffperoxid den großen Vorteil auf, auf dem Packmaterial produktbedingt und prozessbedingt außer Wasser keine Rückstände zu hinterlassen, sieht man von den geringfügigen Stabilisatorspuren ab.

In der chemischen Sterilisation von Packmaterialien haben sich heute im wesentlichen zwei Verfahren auf dem Markt etabliert, das Tauchbadverfahren sowie das Sprühverfahren. In beiden Verfahren wird heute bei erhöhten Temperaturen Wasserstoffperoxid als keimtötende Chemikalie eingesetzt, wobei die Anforderungen an die stoffspezifischen Eigenschaften des Wasserstoffperoxids vom jeweiligen Verfahren abhängen.

So sollte z. B. beim Sprühverfahren das eingesetzte Wasserstoffperoxid aus prozesstechnischen Gründen nur wenig „Inertmaterialien“, die weitestgehend von den verwendeten Stabilisatoren herrühren, aufweisen: beim Sprühverfahren führen die „Inertmaterialien“ zu Verkrustierungen im Verdampfer- bzw. Sprühteil, wodurch Reinigungsarbeiten anfallen und letztendlich die Füllkapazität verringert wird.

Im Tauchbadverfahren findet der Keimtötungsprozess in einem mit Wasserstoffperoxid gefüllten Bad statt. Das Packmaterial wird hierzu durch ein temperiertes Bad geleitet und im späteren Prozessverlauf mechanisch von anhaftenden Wasserstoffperoxidresten getrennt. Prozessbedingt muß daher das verwendete Wasserstoffperoxid höher stabilisiert sein als das bei dem oben aufgeführten Sprühverfahren eingesetzte Produkt.

Um die Standzeiten des eingesetzten Wasserstoffperoxides zu verlängern, wird das Wasserstoffperoxid mit lebensmittel-tauglichen Stabilisatoren versetzt. Es ist z. B. bekannt, Pyrophosphate/Phosphorsäure in Kombination mit Stannaten zur Stabilisierung zu verwenden.

Die oben beschriebenen Abfüllkapazitätserhöhungen gehen, bei nicht wesentlich geänderten Tauchbadgeometrien im wesentlichen mit einer Reduzierung der Verweilzeit des Packmaterials im Tauchbad einher. Um dennoch die Sterilisationswirkung aufrecht zu erhalten, muß die Arbeitstemperatur im Tauchbad erhöht werden.

Die Aufgabe der Erfindung besteht nun darin, Wasserstoffperoxid so zu modifizieren, daß seine Verwendung in schnellaufenden aseptischen Verpackungsanlagen bei höheren Temperaturen als bisher möglich ist ohne die Abfülllaufzeiten der Verpackungsanlage zu verkürzen. Als Meßgröße hierzu dient der Stabilitätsvergleich zu den z. Zt. für die "langsamer" laufenden Maschinen verwendeten Wasserstoffperoxidspezialitäten.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß durch Zusatz von geringen Mengen an lebensmittelrechtlich zugelassenen Phosphonsäuren, vorzugsweise Aminotrismethylenphosphonsäure Wasserstoffperoxid so effizient und wirkungsvoll stabilisiert werden kann, daß auch bei Temperaturen von 85 °C gegenüber den heute in der Tauchbadtechnologie verwendeten Wasserstoffperoxidspezialtypen ein wesentlich geringerer Konzentrationsabbau beobachtet wird.

Diese Verbesserung im Stabilitätsverhalten ist nicht nur auf Wasserstoffperoxid beschränkt, welches noch nicht in den

Prozess eingesetzt wurde und demnach noch keine Kontaminationen aus dem Verpackungsmaterial aufgenommen hat. Auch Wasserstoffperoxid, das prozessbedingt eine Anreicherung von Packmaterialresten aufzeigt, was zu einer heterogenen Zersetzung führt, verhält sich auch bei höheren Temperaturen gegenüber Standardwasserstoffperoxidqualitäten wesentlich stabiler.

Die zur Stabilisierung von Wasserstoffperoxid notwendige Stabilisatormenge beträgt 200 bis 500 ppm Aminotrismethylenphosphonsäure in Form einer 50%igen wäßrigen Lösung bezogen auf 1.1 Wasserstoffperoxid.

Ein weiter überraschender Vorteil des mit Aminotrismethylenphosphonsäure stabilisierten Wasserstoffperoxids ist darin zu sehen, daß bei der nach dem Tauchbadprozess erfolgenden Entfernung von Restwasserstoffperoxid auch im Dauerprozess keine harten Rückstände auf den Abstreiferwalzen aufgebaut werden.

Ein weiterer Vorteil stellt die Herstellung des mit Aminotrismethylenphosphonsäure stabilisierten Wasserstoffperoxids dar. In ein Wasserstoffperoxiddestillat wird die notwendige Stabilisatormenge eingemischt; ein Zusatz von weiteren Stabilisatoren kann entfallen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern ohne sie einzuschränken.

1. In handelsübliches Wasserstoffperoxid der Type D0032 von der Fa. Solvay Interlox, werden 250, 500 und 1000 µl einer wäßrigen 50%igen Lösung Aminotrismethylenphosphonsäure, Handelsname Cublen AP1 (Hersteller ZSCIMMER & SCHWARZ,



MOHSDORF GmbH & Co KG, Mohsdorf) gelöst. Die Stabilitätswerte dieser Mischungen sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

2. In handelsübliches Wasserstoffperoxid der Type D0035, welches seitens der Gerätehersteller für die Tauchbad-technologie freigegeben ist, werden analog zu Beispiel 1 je 250, 500 und 1000 µl/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> einer wäßrigen 50%igen Lösung Aminotrismethylenphosphonsäure, Handelsname Cublen AP1 (Hersteller ZSCIMMER & SCHWARZ, MOHSDORF GmbH & Co KG, Mohsdorf) gelöst. Die Stabilitätswerte dieser Mischungen sind in Tabelle 2 wiedergegeben.
3. Zur Messung der Stabilität werden während der Bestimmung den Proben aus den oben aufgeführten Beispielen eine definierte Anzahl an Packmaterialschnipsel mit einer Oberfläche von 55 - 60 mm<sup>2</sup>/Schnipsel zugesetzt. Zur Stabilitätsmessung werden etwa 50 ml der Probenlösung, mit bekannter Konzentration (W<sub>a</sub>) bei einer Lagertemperatur von 70 °C bzw. 85 °C über einen Zeitraum von 960 min. in einem Glaskolben gelagert. Anschließend wird nach der notwendigen Volumenkorrektur, hervorgerufen durch verdampftes Wasser der Wasserstoffperoxidgehalt erneut durch hierfür übliche Methoden bestimmt (W<sub>e</sub>). Der Stabilverlust errechnet sich über:  $(W_a - W_e)/W_a \times 100$ .

W<sub>a</sub> = Anfangskonzentration des eingesetzten Wasserstoffperoxids.

W<sub>e</sub> = Endkonzentration des Wasserstoffperoxids nach 16-h Test bei der jeweiligen Versuchstemperatur.

Tabelle 1:

	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Typ D0032	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Typ D0035
Stabilisatorzugabe (µl/l H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Stabilverlust (%)	Stabilverlust (%)
0	38	23
250	12	15
500	5	11
1000	6	3
Stabilisator: Cublen AP1 (50%ige Lösung) Testtemperatur: T = 85 °C Testzeit: t = 960 min Packmaterialschnipsel: n = 50		

Tabelle 2:

	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Typ D0035
Stabilisatorzugabe (µl/l H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Stabilverlust (%)
0	6
250	
500	2
1000	1
Stabilisator: Cublen AP1 (50%ige Lösung) Testtemperatur: T = 70 °C Testzeit: t = 960 min Packmaterialschnipsel: n = 50	

Tabelle 3:

Temperatur (°C)	Anzahl der Schnipsel	Stabilverlust (%)
70	0	1
	25	1
	50	6
85	0	1
	25	
	50	23
96	0	1
	25	
	50	50
Wasserstoffperoxidtyp D0035		
Testzeit: t = 960 min		